

El hidrógeno, los gases  
nobles y los **halógenos**  
Versión corregida y aumentada



# El hidrógeno, los gases nobles y los **halógenos**

Versión corregida y aumentada

---

Saúl Holguín Quiñones  
J. M. Daniel Estrada Guerrero

UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA  
METROPOLITANA  
Casa abierta al tiempo  **Azcapotzalco**

División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Departamento de Ciencias Básicas

# **UAM-AZCAPOTZALCO**

RECTOR

**Dr. Adrián Gerardo de Garay Sánchez**

SECRETARIA

**Dra. Sylvie Jeanne Turpin Marion**

COORDINADORA GENERAL DE DESARROLLO ACADÉMICO

**Dra. Norma Rondero López**

COORDINADOR DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA

**DI Jorge Armando Morales Aceves**

JEFE DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES

**DCG Edgar Barbosa Álvarez Lerín**

ISBN: 970-31-0772-9

© **UAM-Azcapotzalco**

Saúl Holguín Quiñones

J. M. Daniel Estrada Guerrero

Corrección:

**Rosendo García Leyva**

Ilustración de portada:

**Consuelo Quiroz Reyes**

Diseño de Portada:

**Modesto Serrano Ramírez**

Sección de producción  
y distribución editoriales  
Tel. 5318-9222 / 9223  
Fax 5318-9222

Universidad Autónoma Metropolitana  
Unidad Azcapotzalco  
Av. San Pablo 180  
Col. Reynosa Tamaulipas  
Delegación Azcapotzalco  
C.P. 02200  
México, D.F.

*El hidrógeno los gases nobles y los halógenos*  
*Versión corregida y aumentada*

1a. edición, 2007

Impreso en México

## ÍNDICE

Introducción	7
<b>1. EL HIDRÒGENO</b>	<b>9</b>
1.1. Generalidades	11
1.2 Obtención	14
1.3 Propiedades químicas	15
1.4 Ejercicios	19
<b>2. LOS GASES NOBLES</b>	<b>21</b>
2.1 Generalidades	23
2.2 Obtención	26
2.3 Propiedades químicas	27
2.4 Ejercicios	28
<b>3. LOS HALÓGENOS</b>	<b>29</b>
3.1 Generalidades	31
3.2 Obtención en el laboratorio y en la industria	35
3.2.1 El flúor	35
3.2.2 El cloro	36
3.2.3 El bromo	40
3.2.4 El yodo	41
3.3 Propiedades químicas	42
3.4 Haluros de hidrógeno	43
3.5 Compuestos oxigenados	45
3.5.1 El fluoruro de oxígeno	45
3.5.2 Óxidos de cloro y de otros halógenos	46
3.6 Oxiácidos y sus sales	48
3.6.1 Ácidos hipocloroso e hipocloritos	48
3.6.2 Ácidos halogenosos y halogenitos	50
3.6.3 Ácidos halogénicos y halogenatos	50
3.6.4 Ácidos perhalogénicos y perhalogenatos	51
3.7 Ejercicios	50
Bibliografía	55

# 1990

1	1990	1990
2	1990	1990
3	1990	1990
4	1990	1990
5	1990	1990
6	1990	1990
7	1990	1990
8	1990	1990
9	1990	1990
10	1990	1990
11	1990	1990
12	1990	1990
13	1990	1990
14	1990	1990
15	1990	1990
16	1990	1990
17	1990	1990
18	1990	1990
19	1990	1990
20	1990	1990
21	1990	1990
22	1990	1990
23	1990	1990
24	1990	1990
25	1990	1990
26	1990	1990
27	1990	1990
28	1990	1990
29	1990	1990
30	1990	1990
31	1990	1990
32	1990	1990
33	1990	1990
34	1990	1990
35	1990	1990
36	1990	1990
37	1990	1990
38	1990	1990
39	1990	1990
40	1990	1990
41	1990	1990
42	1990	1990
43	1990	1990
44	1990	1990
45	1990	1990
46	1990	1990
47	1990	1990
48	1990	1990
49	1990	1990
50	1990	1990
51	1990	1990
52	1990	1990
53	1990	1990
54	1990	1990
55	1990	1990
56	1990	1990
57	1990	1990
58	1990	1990
59	1990	1990
60	1990	1990
61	1990	1990
62	1990	1990
63	1990	1990
64	1990	1990
65	1990	1990
66	1990	1990
67	1990	1990
68	1990	1990
69	1990	1990
70	1990	1990
71	1990	1990
72	1990	1990
73	1990	1990
74	1990	1990
75	1990	1990
76	1990	1990
77	1990	1990
78	1990	1990
79	1990	1990
80	1990	1990
81	1990	1990
82	1990	1990
83	1990	1990
84	1990	1990
85	1990	1990
86	1990	1990
87	1990	1990
88	1990	1990
89	1990	1990
90	1990	1990
91	1990	1990
92	1990	1990
93	1990	1990
94	1990	1990
95	1990	1990
96	1990	1990
97	1990	1990
98	1990	1990
99	1990	1990
100	1990	1990

## INTRODUCCIÓN

El campo de estudio de la química inorgánica es vasto y atractivo. ¿Quién, al visitar un museo de historia natural o de geología no ha sentido la innata atracción de indagar qué hay escondido, cuál es el secreto que guardan tan celosamente todas esas rocas y cristales de formas caprichosas, enigmáticas y de una belleza indescriptible?

Pues bien, resulta que el estudioso de la química inorgánica no sólo descubre muchos de esos enigmas, sino que aprovecha su conocimiento beneficiándose de esa enorme riqueza natural a través de procesos industriales tales como la industria del vidrio, la de los ácidos sulfúrico, fosfórico y nítrico, de la sosa, la de fertilizantes y muchas otras más.

El lector habrá observado que para dirigir el estudio de esta rama científica, abundan textos con esquemas similares; es decir, es frecuente que los diversos autores presenten su material de estudio por grupos químicos las más de las veces, y algunas otras, por bloques de elementos, todos ellos reconociendo implícitamente, el carácter generalizador del agrupamiento periódico de los elementos, sistematizado por el eminente químico ruso Dimitri Ivanovich Mendeliéev.

Sin embargo, esa presentación no necesariamente coincide con el esquema y con los objetivos de los planes de estudio en algunas instituciones de educación superior, que pretenden aportar ideas novedosas y un mejor análisis de la información disponible. Tal es el caso de la UAM-Azcapotzalco.

En virtud de no disponer a la fecha de un material de apoyo didáctico satisfactorio, para las unidades de enseñanza aprendizaje de química inorgánica I, los autores se dieron a la tarea de crear esta primera serie teniendo como guía el programa de dicha asignatura, aunque durante el desarrollo del material se hizo necesario, por claridad en la presentación, ofrecer la temática en una secuencia distinta a la planteada en el programa sinóptico.

No obstante, se logró cubrir la temática del curso en una forma coherente y consistente en el desglose de cada tema principal, en los subtemas de generalidades, métodos de obtención, propiedades químicas y ejercicios.

Cabe destacar en cada tema que hay aportaciones de particular interés, por no encontrarse en la mayoría de los textos disponibles comercialmente, enriquecimiento del conocimiento conseguido mediante la resolución, por parte del lector, de los ejercicios propuestos en cada tema.

Desde luego, es notable que el interés primordial de los autores es despertar en el lector el vivo interés hacia el campo de estudio que nos ocupa, con la intención primera de que obtenga buenos resultados académicos pero con el deseo superior de que se beneficie del propio interés que manifiesta.

Los autores (el maestro Estrada colaborador también del personal docente de la ESIQIE-IPN), desean manifestar su agradecimiento a todo el personal de apoyo que ha puesto su mejor esfuerzo para la presentación y realización de esta obra, particularmente a Deyanira Zecua Lechuga, por la captura y procesamiento del texto. Así mismo, agradecerán a los amables lectores sus comentarios y críticas enviadas a los autores, conducentes a incrementar el valor de este material.



## 1. El hidrógeno



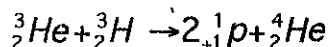
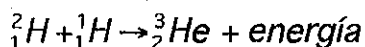
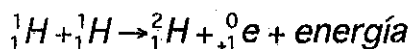
## EL HIDRÓGENO

### 1.1 Generalidades

Este elemento fue sintetizado en forma pura por el físico y químico inglés Henry Cavendish en 1776 y bautizado el mismo año por el químico francés Antoine Laurent Lavoiser con el nombre de hidrógeno, término que significa generador de agua. De todos los elementos conocidos, el hidrógeno, por su constitución sencilla, su comportamiento fácilmente predecible, su pequeño tamaño relativo y su ligereza (29 veces más ligero que el aire), es el que mejor representa el concepto griego de átomo, es decir, el de una entidad indivisible. A diferencia de Júpiter y Saturno, la Tierra no tiene fuerza gravitacional suficiente para retener las ligeras moléculas de hidrógeno, así que este elemento no se encuentra libre en nuestra atmósfera.

En verdad este “aire inflamable” como lo llamó Cavendish, en referencia a su carácter explosivo al combinarse con el oxígeno del aire por la acción de una flama, debería llamarse “aglutinador”, pues si su abundancia terrestre como elemento o molécula individual es mínima, su participación como elemento ligante con otros elementos es casi universal, aunque en los compuestos formados, su contribución másica sea pequeña. Basta mencionar al agua y a los hidrocarburos como ejemplos ilustrativos de esa enorme presencia natural.

Si bien en la Tierra el hidrógeno natural es escaso, en las estrellas abunda, convirtiéndose, por fusión nuclear, en helio, con la correspondiente liberación formidable de energía.



Los isótopos son átomos de la misma sustancia química y consecuentemente con la misma estructura electrónica pero con diferentes masas por la diferencia de neutrones presentes en sus núcleos, lo cual altera sus propiedades. Estas diferencias son particularmente notables en los isótopos del hidrógeno, pues la presencia de neutrones afecta mucho a su masa nuclear. El hidrógeno ordinario contiene 99.984% del isótopo  ${}^1\text{H}$  o protio, 0.016% del isótopo  ${}^2\text{H}$  o deuterio D y el resto de  ${}^3\text{H}$  o tritio T, por lo cual sus propiedades son esencialmente las del protio, o sea, las de un protón asociado a un electrón que orbita velozmente en regiones específicas o cuantizadas de energía, como predice acertadamente la mecánica cuántica con la ecuación de Erwin Schrödinger. La presencia de un neutrón en el deuterio y de dos en el tritio disminuye en esa misma medida su reactividad química, es decir, entre más pesado es el isótopo, más lento reacciona; por eso, un método para obtener agua pesada es por electrólisis sucesiva de agua común, ya que el isótopo  ${}^1\text{H}$  se libera 6 veces más rápido que el  ${}^2\text{H}$  y el agua remanente se enriquece progresivamente con agua pesada  $\text{D}_2\text{O}$ . Como se sabe, el agua deuterada o agua pesada se usa como moderador de neutrones en los reactores de las plantas nucleoelectricas, mientras que el tritio, por su carácter  $\beta$ - radiactivo, sirve como trazador en investigaciones de cinética química. El  $\text{D}_2\text{O}$

tiene menor velocidad de difusión en las células, por lo que la transferencia de  $D_2O$  es más lenta que la de  $H_2O$ , y el individuo muere por deshidratación.

Se ha obtenido artificialmente en el laboratorio el isótopo  $^4H$ , aunque por su extraordinaria inestabilidad no ha sido posible su aislamiento<sup>1</sup>.

Debe señalarse que el hidrógeno enlazado al oxígeno, al nitrógeno o al flúor, elementos altamente electronegativos y de tamaño apropiado, confiere coherencia molecular pues da origen a los “puentes de hidrógeno”, fuerzas intermoleculares de corto alcance de naturaleza electrostática que surgen por una distribución dispereja de la nube electrónica originando orientación bipolar, que se traduce en una inestabilidad inesperada, manifiesta en los puntos de fusión y de ebullición particularmente elevados de compuestos como el agua, el amoníaco y el fluoruro de hidrógeno (ver tabla 1.1)

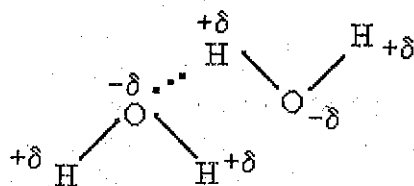


Tabla 1.1

Temperaturas de ebullición (°C), de algunos hidruros de elementos de los grupos V, VI y VII

$H_3N$ -33.5	$H_2O$ +100	$HF$ +19.5
$H_3P$ -87.8	$H_2S$ -60.8	$HCl$ -85.1
$H_3As$ -62.5	$H_2Se$ -42.0	$HBr$ -66.8

Por lo que respecta a su periodicidad química, el hidrógeno tiene una posición incierta: **por la dificultad** para perder su único electrón orbital y formar compuestos iónicos como catión, es inconveniente incluirlo en el Grupo I; mientras que **por su ineficiente electronegatividad** y su baja tendencia a formar compuestos iónicos como anión, tampoco se le puede incluir específicamente en el Grupo VII. En la formación de enlaces químicos el hidrógeno normalmente aparea su electrón con los electrones de valencia del elemento enlazante para adquirir estructura electrónica estable de gas inerte, por lo cual el ligero elemento tiene una posición única en la tabla periódica

<sup>1</sup> El hidrógeno es el único elemento cuyos isótopos se simbolizan con letras diferentes

Tabla 1.2

Algunas Propiedades físicas del hidrógeno, del propio, del deuterio y del agua.

Propiedad física	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
Punto de fusión (°C)	-259.14	-254.5	0	3.82
Punto de ebullición (°C)	-252.87	-249.4	100	101.42
Calor de vaporización $\Delta H_v^2$ (kJ/mol)	.904	1.226	40.701	41.610
Gravedad específica a 20°C (g/mL)	-	-	1.000	1.108
Constante dieléctrica a 20°C	-	-	82	80.5
Solubilidad, a 25°C, del NaCl en 100 g de agua	-	-	35.9	30.5

Con referencia a la Tabla 1.2, la asociación neutrón-protón en el átomo de hidrógeno produce mayor coherencia molecular, como queda de manifiesto al comparar las propiedades exhibidas tanto para las moléculas biatómicas como para el agua. Asimismo, se observa que el oxígeno como elemento enlazante proporciona una estabilidad molecular singular, a juzgar por los calores de vaporización y puntos de ebullición del agua con respecto al hidrógeno, o al deuterio. Sin embargo, obsérvese, que el agua que es más ligera que el D<sub>2</sub>O, es también mejor disolvente que el D<sub>2</sub>O, así como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\epsilon = 84$ ), es mejor solvente que el H<sub>2</sub>O.

Las aplicaciones industriales del hidrógeno son extensas, entre las cuales sobresalen la hidrogenación de aceites vegetales para producir mantecas y margarinas, la producción de amoníaco y de ácido nítrico para producir fertilizantes y explosivos, en la industria metalúrgica como reductor en el beneficio de los metales. También se le usa ampliamente como combustible en condiciones específicas como en la impulsión de naves espaciales o en soldadura autógena de alta temperatura, así como en celdas de combustible para automóviles. En petroquímica es usual el hidrotratamiento de mezclas petrolíferas para eliminar impurezas de azufre, en tratamientos de hidrodesulfuración. Como D<sub>2</sub>O se emplea como marcador en reacciones químicas. La industria metalúrgica lo emplea como reductor de algunos metales a partir de sus óxidos. El soplete de hidrógeno permite alcanzar temperaturas de varios miles de grados, lo que facilita su uso en cortes de piezas metálicas y en soldadura. El hidrógeno es constituyente de moléculas de interés biológico.<sup>3</sup>

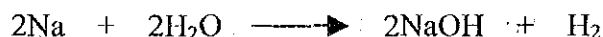
<sup>2</sup> Calor de vaporización  $\Delta H_v$  de un líquido es el número de kilojoules de calor que debe suministrarse a un mol de dicho líquido en su punto de ebullición para convertirlo en vapor, sin cambios en la temperatura

<sup>3</sup> El hidrógeno es, antes que el carbono, el elemento que proporciona el número más grande de compuestos químicos, en especial de los orgánicos

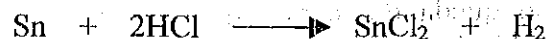
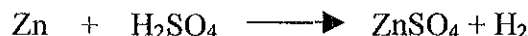
## 1.2 Obtención

El hidrógeno puede obtenerse por diversos métodos, entre los cuales figuran los siguientes:

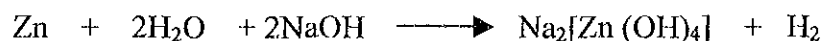
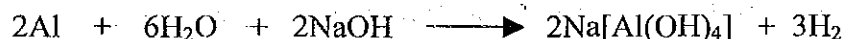
1. Con metales (que se encuentran por encima del hidrógeno en la tabla de potenciales de óxido-reducción) y agua:



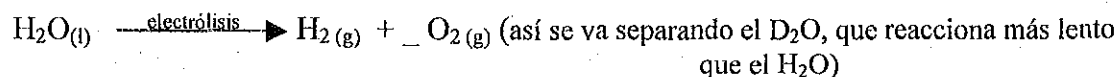
2. Con metales (que se encuentran por encima del hidrógeno en la tabla de potenciales de óxido-reducción) y ácidos:



3. Algunos metales, como Zn y Al, sobre álcalis :

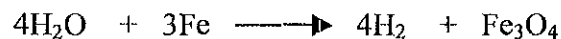


4. Por electrólisis del agua. Para mejorar la conductividad del agua se puede adicionar ácido sulfúrico, aunque en la práctica se emplea NaOH para disminuir la corrosión del equipo



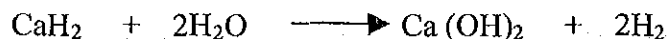
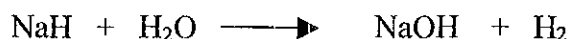
Este es un método industrial en Noruega que permite obtener hidrógeno idealmente puro. Es inconveniente en países donde la energía eléctrica es onerosa.

5. Con vapor de agua sobrecalentado, sobre hierro al rojo:



Ya Lavoiser obtenía el hidrógeno por este método, empleando como reactivo férreo un cañón de fusil al rojo. Actualmente pueden lograrse resultados similares, empleando un tubo de cuarzo con limaduras de hierro y calentando en un horno eléctrico al rojo.

6. Por reacción de hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos con agua:

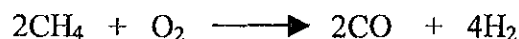


7. Industrialmente se puede obtener por reacción del vapor de agua sobrecalentado y carbón al rojo.

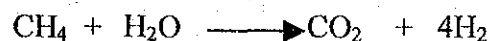


Esta mezcla de gas-vapor llamada en términos técnicos “gas de agua” constituye uno de los primeros pasos en el proceso Haber para fabricar amoníaco.

8. Otro método industrial consiste en la oxidación controlada de hidrocarburos



9. La combustión controlada con vapor de agua de metano y propano suministra aproximadamente el 70% de la producción de hidrógeno:

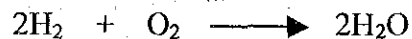


10. La destilación de la hulla es un proceso industrial, para obtener coque metalúrgico. Uno de los subproductos es el hidrógeno y constituye aproximadamente el 50% de la mezcla gaseosa<sup>4</sup>:

50% $\text{H}_2$ , 25%  $\text{CH}_4$ , 10% $\text{CO}$ , 7% $\text{N}_2$

## 1.2 Propiedades Químicas

El hidrógeno frecuentemente actúa como reductor. Reacciona con el oxígeno del aire en presencia de una chispa o un catalizador de platino:

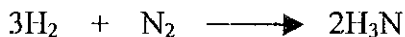


Parcialmente reacciona con el azufre líquido



<sup>4</sup> El metano (gas grisú) en las minas de coque y el oxígeno del aire constituyen una mezcla peligrosamente explosiva. En febrero de 2006 en Pasta de Conchos, Coahuila, perdieron la vida 65 mineros por trabajar en condiciones inseguras en una de estas minas.

Con el nitrógeno, a temperatura elevada y presión, en presencia de un catalizador (Pt o  $V_2O_5$ ), se produce amoníaco:

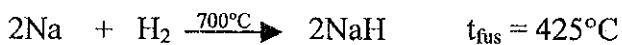


En esta reacción se fundamenta el proceso Haber-Bosch. Esta es la mayor aplicación que tiene el hidrógeno en la industria.

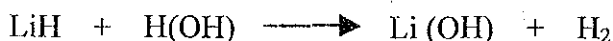
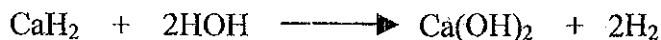
Con carbono a altas temperaturas se forman hidrocarburos, por ejemplo:



Con la mayoría de los elementos alcalinos y alcalinotérreos forma hidruros iónicos: sólidos blancos cristalinos de altos puntos de fusión, conductores de la electricidad, cuando están fundidos, insolubles en amoníaco líquido y disolventes orgánicos. En estos casos el hidrógeno se comporta como oxidante:



En general, los hidruros iónicos se forman con metales cuyas electronegatividades son menores a 1.5. El hidrógeno presenta carga negativa, la cual puede detectarse al someter a electrólisis el material fundido: el hidrógeno se desprende en el ánodo (electrodo positivo). Por reaccionar ávidamente con el agua, los hidruros iónicos se utilizan como agentes secantes y reductores. Se utilizan también como bases fuertes y algunos como fuentes de hidrógeno puro.



El LiH, reactivo para sintetizar  $LiAlH_4$ , es útil como agente reductor en química orgánica

Cuando el hidrógeno reacciona con elementos, cuyas electronegatividades sean mayores de 1.5, se forman los llamados hidruros covalentes o moleculares. Como su nombre lo indica, el enlace entre hidrógeno y el elemento es de carácter covalente y frecuentemente existen como moléculas discretas; generalmente son gases o líquidos volátiles de bajo punto de fusión, debido a las débiles fuerzas de enlace entre molécula y molécula<sup>5</sup>. Por ejemplo  $CH_4$  (metano),  $SiH_4$  (silano),  $GeH_4$  (germanano),  $SnH_4$  (estanano),  $NH_3$  (amoníaco),  $PH_3$  (fosfina),  $AsH_3$  (arsina),  $SbH_3$  (stibina);  $HX$  (donde X-halógeno),  $H_2S$ ,  $H_2Te$ , etc. Otros existen como estructuras poliméricas  $(BeH_2)_x$ ,  $(AlH_3)_y$ , etc.

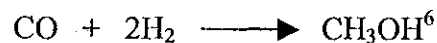
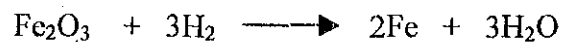
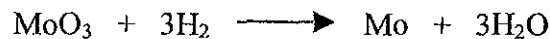
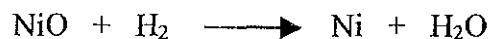
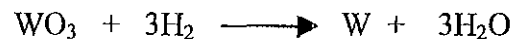
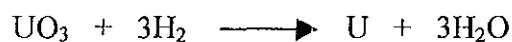
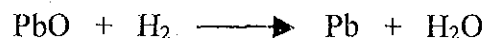
---

<sup>5</sup> Las temperaturas de fusión del amoníaco, metano y germanano son, respectivamente,  $-77.8$ ,  $-183$  y  $-165^\circ C$



Los hidruros metálicos o intersticiales se forman preferentemente con metales de transición y frecuentemente son no estequiométricos. El hidrógeno se acomoda en el retículo del metal, ocurriendo una ligera expansión de este último. La absorción del hidrógeno es reversible y puede eliminarse por bombeo a temperaturas lo suficientemente elevadas. El paladio y el rutenio disuelven a 20°C unos 940 y 1500 volúmenes respectivamente de hidrógeno y se emplean para obtener el gas puro y como catalizador, pues al salir del metal lo hace como hidrógeno monoatómico muy reactivo que después se combina a moléculas.

Otras reacciones de interés industrial que se efectúan a altas temperaturas:



---

<sup>6</sup> En 1937 se incendió el dirigible Hindenburg, inflado con hidrógeno. Desde entonces se llenan con He. Una buena ingeniería puede impedir accidentes como el de la lanzadera espacial Challenger en 1986. Se cree que una pequeña explosión química, provocó a su vez la explosión O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> y a su vez la devastación nuclear en Chernobil, Ucrania.

Potenciales de reducción de algunas especies químicas

Tabla 1.3

Electrodo	Reacción de media celda	E (voltios)
$\text{Li}^+/\text{Li}$	$\text{Li}^+ + e \longrightarrow \text{Li}$	-3.045
$\text{K}^+/\text{K}$	$\text{K}^+ + e \longrightarrow \text{K}$	-2.925
$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	$\text{Rb}^+ + e \longrightarrow \text{Rb}$	-2.925
$\text{Cs}^+/\text{Cs}$	$\text{Cs}^+ + e \longrightarrow \text{Cs}$	-2.923
$\text{Ca}^{+2}/\text{Ca}$	$\text{Ca}^{+2} + 2e \longrightarrow \text{Ca}$	-2.87
$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Na}^+ + e \longrightarrow \text{Na}$	-2.714
$\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}$	$\text{Mg}^{+2} + 2e \longrightarrow \text{Mg}$	-2.37
$\text{Al}^{+3}/\text{Al}$	$\text{Al}^{+3} + 3e \longrightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}$	$\text{Zn}^{+2} + 2e \longrightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{+2} + 2e \longrightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}$	$\text{Cd}^{+2} + 2e \longrightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}$	$\text{Ni}^{+2} + 2e \longrightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}$	$\text{Sn}^{+2} + 2e \longrightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}$	$\text{Pb}^{+2} + 2e \longrightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{+3} + 3e \longrightarrow \text{Fe}$	-0.036
$\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$	$\text{Sn}^{+4} + 2e \longrightarrow \text{Sn}^{+2}$	+0.15
$\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{+2} + 2e \longrightarrow \text{Cu}$	+0.337
$\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$	$\text{Fe}^{+3} + e \longrightarrow \text{Fe}^{+2}$	+0.771
$\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}$	$\text{Hg}^{+2} + 2e \longrightarrow \text{Hg}$	+0.789
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e \longrightarrow \text{Ag}$	+0.799
$\text{Br}_2/\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2e \longrightarrow 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{+2}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2e \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.360
$\text{Au}^{+3}/\text{Au}$	$\text{Au}^{+3} + 3e \longrightarrow \text{Au}$	+1.50
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \longrightarrow \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51

## 1.4 Ejercicios

2. ¿Por qué el hidrógeno se dispone a la vez en los grupos I y VII de la tabla periódica de los elementos?
3. ¿Cuál es la estructura de los isótopos del hidrógeno?
4. Cómo pueden obtenerse los isótopos en estado libre?
5. ¿Cuáles métodos de obtención de hidrógeno tienen interés industrial?
6. ¿Que importancia tiene el hidrógeno en los procesos biológicos?
7. Cite algunos lugares donde se localiza el hidrógeno en la naturaleza
8. ¿En qué relación volumétrica reaccionan el hidrógeno y el oxígeno para formar agua? ¿Qué efecto térmico se produce?
9. ¿Por qué en la electrólisis del agua se adiciona a ésta ácido sulfúrico o un álcali?
10. Cuando se adiciona sodio al agua se forma hidrógeno y una solución alcalina. Al oler el producto desprendido se aprecia un picor en la nariz. Explique usted este fenómeno.
11. El hidrógeno puede actuar como agente oxidante y como agente reductor. Ilustre esta aseveración con ejemplos.
12. Muchos metales pueden reaccionar con álcalis y con ácidos, liberándose hidrógeno. Dé un ejemplo de cada tipo de reacción.
13. Por la naturaleza del enlace en los hidruros, éstos pueden catalogarse en diversos grupos. Haga mención de ellos y señale las características más sobresalientes.
14. ¿Cómo puede prepararse agua pesada a partir de agua ordinaria?
15. ¿En que propiedades físicas espera que los isótopos del hidrógeno se diferencien?
16. ¿Qué importancia presenta el hidrógeno a nivel industrial?



## 2. Los gases nobles



## LOS GASES NOBLES

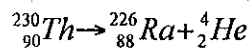
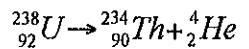
### 2.1 Generalidades

En la terminología química, la palabra noble se asigna a elementos de gran inercia química que por su naturaleza estable no reaccionan fácilmente. De modo que sólo el nombre del gas noble nos indica un elemento de baja o nula reactividad química que permanece en ese estado de agregación precisamente por su alta estabilidad atómica. Por su mínima abundancia natural en la Tierra, también se conoce a los elementos del Grupo Cero como gases raros, aunque merecen ese adjetivo más bien por lo insólito de la participación de algunos de ellos (Kr, Xe) en reacciones en medios fuertemente oxidantes para dar sólidos cristalinos de extraordinaria reactividad, con lo que se cuestionan aspectos de la teoría del enlace químico.

Ya en 1869, con el químico ruso Dimitr Ivanovich. Mendeliéyev, sin conocer físicamente los gases inertes, se intuía su existencia y se pronosticaban sus propiedades, de acuerdo con las reglas de periodicidad química. La labor detectivesca y el mérito de su aislamiento y caracterización correspondieron a investigadores ingleses.

Así, en 1893 John William Strutt, físico inglés, conocido como Lord Rayleigh, los detectó en la atmósfera como una mezcla mínima a la que puso el mote griego de argón (inactivo), mientras que el químico inglés William Ramsey y colaboradores, en 1852 asilaron por destilación fraccionada y caracterizaron a los componentes de esa pequeña porción (1/20) del aire, bautizándolos con sus nombres actuales (neón-nuevo, argón-inactivo, criptón-oculto; xenón-ajeno). Al helio, les tocó al astrónomo y físico inglés Norman Lockyer y al químico inglés Edward Frankland descubrirlo espectroscópicamente en el Sol (1868), de donde tomó su nombre. El radón ("del radio") se descubriría posteriormente, al estudiar la desintegración nuclear del radio, por el físico alemán Friedrich Ernst Döm en 1900.

El helio se produce en el Sol por fusión de átomos de hidrógeno a temperaturas superiores a los 15,000,000°C. En la Tierra se produce por las reacciones:



A juzgar por la abundancia del helio en el Sol, por su notable presencia (0.5-2.4% en volumen) en pozos petroleros productores de gas natural en todo el orbe, así como por su participación en las series de decaimiento radiactivo extraordinariamente energéticos en los que también aparece el radón, puede considerarse al elemento solar junto con el hidrógeno como precursor en la formación de nuestro planeta.

Algunas propiedades físicas de los gases nobles se citan en la Tabla 2.1

Tabla 2.1

Algunas propiedades físicas de los gases nobles

Propiedad	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Masa atómica	4.0026	20.183	39.948	83.80	131.30	(222)
Número atómico	2	10	18	36	54	86
Radio covalente (Å)	1.20	1.60	1.91	2.00	2.20	-
Configuración electrónica	1s <sup>2</sup>	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
Energía de primera ionización (Jx10 <sup>19</sup> )	24.6	21.6	15.7	14.0	12.1	10.8
Electronegatividad	0	0	0	0	0	0
t <sub>f</sub> (°C)	-271.4	-248.5	-189.3	-157	-111.5	-71
t <sub>eb</sub> (°C) a 1 atm	-268.4	-246	-185.8	-152.9	-108	-61.8
ρ <sub>l</sub> (g/mL) a t <sub>b</sub>	0.126	1.20	1.40	2.6	3.06	-
ΔH <sub>v</sub> (kJ/mol)	.092	1.481	6.653	9.665	12.970	16.777
ΔH <sub>F</sub> (kJ/mol)	-	.322	1.213	1.506	.310	-
Abundancia atmosférica (% en volumen)	0.0005	0.0015	0.94	0.00011	9x10 <sup>-6</sup>	6x10 <sup>-18</sup>

A partir de los datos mostrados en la tabla 2.1, se pueden externar las siguientes observaciones:

- Un aumento continuo en el tamaño atómico al aumentar la masa atómica.
- Un aumento regular en la relación neutrón/protón desde 1.0 en el He hasta 1.58 en el Rn.
- Una disminución regular en el primer potencial de ionización al aumentar la masa atómica.
- Un aumento regular de los puntos de fusión y de ebullición al aumentar la masa atómica, aumentando también las diferencias entre esos puntos característicos en forma regular del Ne al Ar seguidos en forma paralela por los calores de vaporización  $\lambda_v$  y de fusión  $\lambda_f$  respectivos. Adicionalmente, cabe anotar que el He presenta la menor temperatura de fusión de todos los elementos, que la diferencia entre sus puntos de fusión y de ebullición se encuentra en un valor intermedio entre el Ne y el Ar, y que el He líquido existe en dos fases distintas: el He I es un líquido normal, pero el He II es un superfluido con propiedades de un gas, una viscosidad de una centésima de la del hidrógeno gaseoso y una conductividad térmica 800 veces mayor que la del cobre y trepa por las paredes de los



recipientes que lo contienen. También otras de sus constantes físicas son extrañas, tales como su calor específico, su tensión superficial y su compresibilidad.

- Un aumento continuo en la densidad en la fase líquida al incrementarse el peso atómico, con saltos abruptos entre el He y Ne, y entre Ar y Kr.

- Dos diferencias regulares de 8 unidades en los números atómicos de He, Ne, Ar; otras dos iguales de 18 unidades entre Ar, Kr, Xe; y una más, única, de 32 unidades entre Xe y Rn.

- Orbitales **s** y **p** completamente llenos excepto en He, que solo tiene electrones **s**.

- Existencia de orbitales **p** en Ne y Ar; de orbitales **d** en Kr y Xe y de orbitales **f** en Rn.

- Los calores de vaporización de los gases nobles son casi 3.7 veces menores que los correspondientes a los halógenos.  $\lambda_{v\text{ Ne}} = 1.481 \text{ kJ/mol}$ ,  $\lambda_{v\text{ F}} = 6.8617 \text{ kJ/mol}$  (de la misma familia)

- La electronegatividad de los gases inertes es nula.

- Un aumento abrupto en los radios covalentes de los gases inertes con respecto a los de los halógenos (100%)

- Los potenciales de ionización de los gases inertes son los más altos a lo largo de cualquier período

**De estas observaciones, se pueden obtener las siguientes conclusiones:**

- La mínima asociación atómica del He influye en su temperatura de fusión y calor de vaporización únicos y mínimos

- Existe cierta coherencia atómica en los gases nobles que se refleja en el aumento de calor de vaporización y de las temperaturas de fusión y de ebullición, sin llegar al extremo de formar moléculas como en los halógenos.

- La inestabilidad nuclear o carácter radiactivo se presenta al rebasar la relación **n/p** el valor de 1.5

- La presencia de orbitales **p** y **d** llenos se relaciona con aumentos bruscos de densidad

- La estabilidad electrónica de los átomos se relaciona con orbitales **s** y **p** llenos, disminuyendo dicha estabilidad conforme aumenta la carga principal, de modo que el He es el elemento más estable, electrónica y nuclearmente.

- La abundancia atmosférica de los gases inertes alcanza su máximo con el Ar.

- La electronegatividad no es un buen medidor de la capacidad de combinación ni de la estabilidad atómica de los gases inertes.

Los usos de los gases inertes se relacionan directamente con su estabilidad química, y encuentran en la industria y en la ciencia una gran variedad de aplicaciones, entre las que destacan **para el He** el inflado de globos aerostáticos y de neumáticos de avión o como atmósfera inerte en la soldadura o gas acarreador en cromatografía de gases, combinado con oxígeno en tanques de buzos, naves espaciales, y en medicina; es usual también su aplicación en criogenia. Destaca **el uso del Ne** en iluminación artificial por descarga electrónica, respiración artificial, criogenia y electrónica, solo o mezclado con otros gases. **El argón** encuentra su mayor aplicación como atmósfera inerte en procesos metalúrgicos y en soldadura autógena, así como en la fabricación de lámparas y tubos incandescentes. A diferencia del helio y neón, el argón se adsorbe en las superficies de cuerpos sólidos, es soluble en agua ( $3.29 \text{ cm}^3/100 \text{ g H}_2\text{O}$  a  $20^\circ\text{C}$ ) y en muchos líquidos orgánicos. Los semiconductores y materiales magnetoeléctricos pueden producirse en atmósfera de argón. Los cortes de placas metálicas empleando argón en la mezcla, evita la formación de partes quebradizas y “sucias”.

El tratamiento “en caliente” de metales como Ti, Ta, Nb, Be, Zr, Hf, W, U, Th e incluso metales alcalinos se efectúa en argón. Puede, pues, apreciarse, que la industria del argón en iluminación cede rápidamente el lugar a otras de mayor importancia.

La industria productora de lámparas es la mayor consumidora de **kriptón**. En relación con las de argón, las lámparas de kriptón aumentan su potencia hasta en un 15%, el tiempo de servicio hasta en un 170% y el volumen de la lámpara disminuye a la mitad. La luz intensa con una tonalidad rosácea le permite emplearse en la industria textil y de pinturas, en las pistas de aeropuertos y en luces de aproximación. Algunas lámparas se emplean como potentes fuentes de radiación infrarroja.

**El xenón** (lo mismo que el kriptón), responde rápidamente a la corriente eléctrica, razón por la cual se emplea en flashes fotográficos de corta exposición, y en lámparas destinadas a proyecciones, escenas de teatro, estudios de televisión, industrias textil y de pinturas. Los isótopos  $^{133}\text{Xe}$  y  $^{135}\text{Xe}$  tienen un alto poder de captación de neutrones lo que evita su salida fuera del reactor atómico.

Por ser radiactivo, **el radón** ha encontrado uso en radioterapia de tejidos cancerosos; los baños de radón, son medio efectivo para combatir algunas enfermedades de la piel, del sistema cardiovascular y del sistema nervioso. A veces el agua de radón se proporciona ingerida en el tratamiento de los órganos digestivos.

## 2.2 Obtención

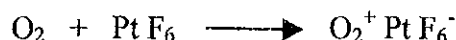
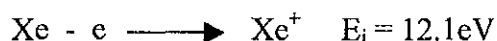
Los gases nobles, excepto el radón, pueden aislarse por destilación fraccionada del aire. El radón se obtiene por desintegración radiactiva de las sales de radio  $^{226}\text{Ra}$  y de emanaciones subterráneas.

### 2.3 Propiedades Químicas

La química de los gases nobles comienza propiamente en 1962 cuando el químico inglés Neil Bartlett obtiene el primer producto de xenón, como sólido cristalino rojo amarillento, por la reacción siguiente a temperatura ambiente:



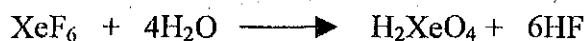
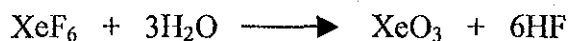
Bartlett se basa en el hecho de que, por una parte, la energía de ionización del oxígeno molecular (13.6 eV) es mayor que la del xenón (12.1 eV) y, por otra, existía ya en aquel entonces el compuesto  $\text{O}_2^+(\text{PtF}_6)^-$



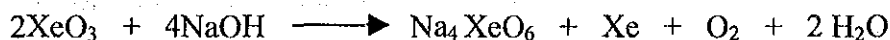
Es curioso que a las tres semanas de publicarse este resultado, se descubrieron cuatro compuestos más:  $\text{Xe}(\text{PtF}_6)$ ,  $\text{XeRuF}_6$ ,  $\text{XeRhF}_6$ , y  $\text{XePuF}_6$  obtenidos por procedimientos similares. Este descubrimiento motivó a otros investigadores, lográndose la síntesis de los compuestos  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ , y  $\text{XeF}_6$  como sólidos blancos cristalinos. De los fluoruros de xenón el más estable y fácil de obtener es el  $\text{XeF}_2$ , que se hidroliza fácilmente mediante la reacción:



Existen compuestos oxigenados de xenón que pueden obtenerse mediante las reacciones siguientes, variando las condiciones de síntesis:



El óxido de xenón  $\text{XeO}_3$  es un sólido blanco extraordinariamente reactivo, pero reacciona suavemente con álcalis para formar perxenatos, por ejemplo:



Cuando el perxenato de bario interactúa con ácido sulfúrico (a  $-5^\circ\text{C}$ ) se forma el  $\text{XeO}_4$ , un líquido muy volátil



Debido a lo escaso y caro que es el kriptón, a la radiactividad y corta vida media del radón (38 días) se han efectuado escasos trabajos con ellos. Sin embargo, debe esperarse que debido, por una parte, a la similitud de la 1ª energía de ionización del kriptón con la del xenón y, por otra parte, la 1ª energía de ionización del radón es menor a la del xenón, la química de estos elementos sea más amplia.

Se ha informado de la existencia de  $\text{KrF}_2$  y  $\text{KrF} \cdot 2\text{SbF}_5$ , así como compuestos con fórmula  $\text{KrF}^+\text{MF}_6^-$  donde M = metal de transición. Se espera que los compuestos aún no sintetizados  $\text{RnF}_2$ ,  $\text{RnF}_4$ ,  $\text{RnCl}_4$  y  $\text{RnF}_6$  sean químicamente bastante estables.

Respecto al He, Ne y Ar han fracasado los intentos por obtener compuestos y la razón principal son sus elevadas energías de primera ionización.

## 2.4 Ejercicios

1. ¿Qué razones justifican la inactividad de algunos gases nobles?
2. Mencione la importancia que tienen los gases nobles
3. ¿Qué criterios empleó Bartlett para intentar y lograr la primera síntesis de un compuesto de xenón?
4. ¿Qué son los clatratos?
5. Escriba las ecuaciones mediante las cuales se preparan fluoruros de xenón
6. Escriba las ecuaciones mediante las cuales se obtienen óxidos de xenón
7. Los perxenatos son sales de obtención relativamente fácil. Ejemplifique esta aseveración con ejemplos
8. Se espera que el radón ofrezca una química más abundante. ¿A qué se debe que se conozcan tan pocos compuestos?
9. Cite algunos compuestos de kriptón y proponga reacciones para su obtención
10. No se ha logrado la síntesis de compuestos de He, Ne ni Ar. Dé una justificación al respecto.
11. Deduzca los estados de oxidación del Xe en los compuestos siguientes:  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{XePtF}_6$

### 3. Los halógenos



## LOS HALÓGENOS

### 3.1 Generalidades

Este conjunto de elementos, que debe su nombre genérico por extensión al ideado originalmente por el químico sueco Shweiger para designar al cloro como “generador de sales”, debió haberse llamado más bien “modificadores de la salud” o “elementos prenobles”, pues sin ser los únicos ni los más abundantes elementos en las sales y minerales terrestres, sí se relacionan con el estado de salud de las personas y de los demás seres vivos. Tan sólo los dos primeros elementos gaseosos del grupo VII, el flúor (“huidizo”) y el cloro (“verdè-amarillento”) son letales y en la búsqueda del primero muchos químicos perdieron la vida, y/o sufrieron lesiones. Sin embargo, todos estos elementos poseen propiedades curativas y antisépticas al administrarse en dosis moderadas y en vehículos apropiados. También por su contigüidad con el grupo VIII, los halógenos exhiben una reactividad química notable para alcanzar las estructuras electrónicas estables de los gases nobles, por lo que su capacidad de combinación genérica o estado de oxidación preferente es -1, es decir, sus átomos presentan una gran tendencia a combinarse consigo mismos para formar moléculas biatómicas, o con otros elementos compartiendo o ganando un electrón. En este último caso se ubican las reacciones casi explosivas con elementos del grupo I (“post-nobles”), particularmente las del flúor y del cloro con el hidrógeno; los hidruros de halógeno no son iónicos sino covalentes polares, siendo el HF el más intenso formador de enlaces por puentes de hidrógeno.

Como puede observarse a continuación, las propiedades características de los elementos prenobles exhiben una variación gradual con el número atómico; con un cambio brusco en el flúor que presenta poca asociación atómica y molecular, es decir, un efecto repulsivo relacionado con una estructura nuclear particularmente estable y un tamaño atómico pequeño que mantiene cercanos a sus electrones del segundo nivel principal, razón por la cual, únicamente presenta el estado genérico de valencia -1 del grupo, mientras que los demás actúan con más estados de oxidación. Nótese que todos muestran la configuración electrónica exterior  $ns^2 np^5$ , y que el tamaño iónico es casi el doble que el atómico.

Tabla 3.1

## Algunas características y propiedades de los halógenos

	Flúor	Cloro	Bromo	Iodo	Astato
Símbolo	F	Cl	Br	I	At
Z	9	17	35	53	85
Configuración electrónica	(He)2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	(Ne)3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	(Ar)4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	(Kr)5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>
Radio covalente (Å)	0.72	0.99	1.14	1.33	1.45
Radio iónico X <sup>-</sup> (Å)	1.35	1.81	1.95	2.16	2.9
Electronegatividad	3.98	3.16	2.96	2.66	2.2
Cp, J/mol K	-	945.99	447.88	226.03	83.71
1er pot. Ioniz. (eV)	17.42	13.0	11.81	10.45	-
ΔH <sub>v</sub> (kJ/mol)	0.2552	3.203	5.826	7.824	-
Punto de ebullición (°C)	-188	-34	58.8	184.4	-
Punto de fusión (°C)	-223	-101	-7.2	113.5	-
Energía de enlace X-X (kJ/mol)	159.06	242.77	192.54	150.06	-
Densidad en fase líquida (g/cm <sup>3</sup> )	1.14 (-200°C)	1.5 (-33.6°C)	3.1 (20°C)	4.93 sol.(20°C)	-
Color	amarillo claro	amarillo verdoso	rojo-café	violeta, negruzco	-
Abundancia terrestre (% en peso)	0.065	0.055	1.6x10 <sup>-4</sup>	2x10 <sup>-5</sup>	-
Edos. de oxidación	-1	-1, +3, +4, +5, +6, +7	-1, +3, +4, +5, +6	-1, +3, +5, +7	-1
Edo. de agregación (cond. amb.)	gas	gas	líquido	sólido	sólido
Significado etimológico	que fluye	amarillo-verdoso	hediondo	violáceo	inestable
Asilamiento	Ferdinand Frederic Henri, francés (1886)	Kart Wilhelm Scheele, sueco (1774)	Antoine Jerome. Balard, francés (1826)	Bernard Courtois, francés (1812)	D. R. Carson, K.R. McKensie, Emilio Segre, EUA (1940)
Localización natural	Fluorita espatoflúor CaF <sub>2</sub> , criolita Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , fluoroapatita Ca <sub>3</sub> (PO) <sub>4</sub> . CaF <sub>2</sub>	Agua de mar, salmueras subterráneas, sal de roca NaCl, silvita KCl, carnalita MgCl <sub>2</sub> .2KCl. 6H <sub>2</sub> O	Agua de mar, salmueras y depósitos de sal subterráneos, bromoargirita, AgBr, bromocarnalita MgBr <sub>2</sub> .KBr. 6H <sub>2</sub> O	Agua de mar, salmueras de pozos petrolíferos, sales de sodio en el nitro de Chile NaIO <sub>3</sub> , NaIO <sub>4</sub> , algas Laminarias	



Como se observa en la Tabla 3.1, todos los halógenos tienen color debido a la absorción de luz visible que resulta de la excitación de los electrones más externos a niveles superiores de energía. Las energías de excitación siguen la misma tendencia que los potenciales de ionización. Así, el F absorbe luz violeta y es amarillo, mientras que el I absorbe luz amarilla y es violeta. Los halógenos y el hidrógeno son típicamente no metálicos, con el bromo como único elemento líquido con ese carácter y con el muy radiactivo astato exhibiendo cierto carácter metálico

En cuanto a su reactividad química, relacionada estrechamente con su electronegatividad, el flúor es el elemento de mayor potencial oxidante conocido, al grado de descomponer espontánea y vigorosamente el agua fría (por oxidación del oxígeno) y se le guarda en recipientes de Cu, Mg, o acero que al ser atacados por el venenoso elemento forman una capa estable de fluoruro que los preserva de daño posterior. Le sigue en reactividad el cloro, que desproporciona lentamente al disolverse en el agua a la luz del sol, mientras que el bromo apenas si interactúa con ella y el yodo prácticamente no lo descompone.

El elemento más reactivo desplaza al menos reactivo de sus componentes, aunque los óxidos de bromo son menos estables que los del yodo, y los más estables son los de flúor y los de cloro.

En ausencia de humedad, el flúor líquido no ataca al vidrio, pero el HF lo hace severamente.

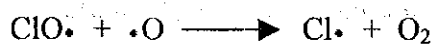
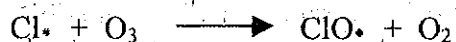
El esmalte dental contiene en forma natural pequeñas cantidades de flúor como  $\text{CaF}_2$ , pero el beber agua regularmente con más de 1.5 ppm de fluoruro ocasiona pigmentación y en casos extremos fragilidad de las piezas dentales

El mínimo tamaño del átomo de flúor con 7 electrones en el nivel principal 2 se relaciona con su máxima electronegatividad y con su baja energía de disociación, de modo que los demás elementos no metálicos se combinan con él a su máximo estado de oxidación ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{OsF}_6$ ,  $\text{IF}_7$ ,....) formando enlaces fuertes y compuestos estables ( $\text{NF}_3$ , en comparación con  $\text{NCl}_3$  que es explosivo)

Desde época reciente los compuestos fluorocarbonados, con propiedades físicas similares a los de los hidrocarburos análogos, se utilizan extensamente por su estabilidad e inercia química como fluidos termoestables de bajos puntos de fusión (freones) o polímeros termoestables e inertes como el teflón ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ).

En 1973 se descubrió que las moléculas de los freones al ser descargadas en el aire se van acumulando sin descomponerse y migran lentamente a la atmósfera superior, donde por la acción de la radiación solar se descomponen y liberan átomos de cloro altamente reactivos que atacan a las moléculas de oxígeno, lo que provoca una reducción en el espesor de la capa protectora de ozono ( $\text{O}_3$ ), disminuyendo así su efecto filtrante y de retención de radiación ultravioleta:





Un átomo de cloro puede destruir de 10000 a un millón de moléculas de  $\text{O}_3$  antes de que se transforme en una molécula inerte.

La obtención del cloro se ha efectuado por vía química mediante el proceso Deacon (acción catalizada del aire sobre el  $\text{HCl}$ ), ya obsoleto, bien por electrólisis de cloruro de sodio fundido, en celdas electrolíticas de acero con membranas selectivas, o empleando cátodo de mercurio.

El uso del cloro es extenso y diverso, siendo materia prima en la preparación de plásticos (PVC), disolventes ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), aditivos, insecticidas (hexaclorociclohexano), fibras químicas, fluidos de refrigeración (freones), colorantes, medicamentos, etc., mientras que como cloro elemental en la potabilización de aguas municipales y en el blanqueo. Como  $\text{HCl}$  juega un papel primordial en la digestión de alimentos.

El bromo, halógeno de bajo poder oxidante, se encuentra en el agua de mar y particularmente en el Mar Muerto, en forma iónica, pero sus principales fuentes de extracción son los minerales bromo carnalita ( $\text{KBr}\cdot\text{MgBr}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), los minerales de nitrato chilenos y la bromoargirita ( $\text{AgBr}$ ) de ocurrencia natural en Chile y en México.

En los Estados Unidos se le obtiene del agua de mar por desplazamiento con cloro y posterior recuperación por precipitación con anilina.

Este elemento se encuentra en algunas leguminosas, algas marinas y en muchas especies animales; en el hombre se le encuentra en sangre, riñones, hígado y cerebro. Se utilizan compuestos con bromo para combatir insomnio y otros males nerviosos. También como los demás halógenos, se le utiliza como antiséptico y al hidruro como catalizador.

Las emulsiones de  $\text{AgBr}$  se utilizan ampliamente en la industria fotográfica en películas de alta sensibilidad, mientras que los bromuros de los metales alcalinos se utilizan en el curtido de pieles para endurecerlas, como inhibidores de corrosión ( $\text{LiBr}$ ), como deshidratantes, mientras que los compuestos bromoorgánicos tienen aplicaciones en el tñido (bromo índigo) de telas, en los extinguidotes para fuego eléctrico ( $\text{CH}_2\text{BrCl}$ ) y en la impregnación de la madera para evitar ataque atmosférico, hongos y polillas.

El yodo, con mínimo poder oxidante, es también el menos abundante de los halógenos en la naturaleza. Se le encuentra en el mar y algas marinas, pero su principal fuente de extracción son los minerales de nitrato chilenos, en donde este importante y poco tóxico elemento se presenta como yodato; también, como antiguamente, se extrae por oxidación y evaporación de ciertas algas, particularmente Laminarias. Su presencia en los animales es indispensable, y su escasez se relaciona con trastornos metabólicos que también causan

problemas nerviosos y de crecimiento. La tiroxina es hormona de la tiroides y contiene yodo en su composición.

También tiene las demás aplicaciones generales del grupo como antiséptico, como catalizador y en colorantes; así como aplicaciones especiales en metalurgia extractiva, en lámparas incandescentes, en vidrios polarizados y en la inducción de lluvia.

### 3.2 Obtención en el laboratorio y en la industria

**3.2.1 El flúor:** se obtiene actualmente de manera similar a como lo obtuvo en 1886 el francés Henri Moissan, es decir, por electrólisis del fluoruro de hidrógeno combinado con KF en relaciones molares 2:1 y 3:1. Un recipiente de cobre a manera de cátodo contiene en su interior otro recipiente del mismo material; el ánodo de níquel se sumerge en el recipiente interior de acuerdo al esquema siguiente:

En el ánodo:  $2F^- - 2e \longrightarrow F_2$

En el cátodo:  $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$

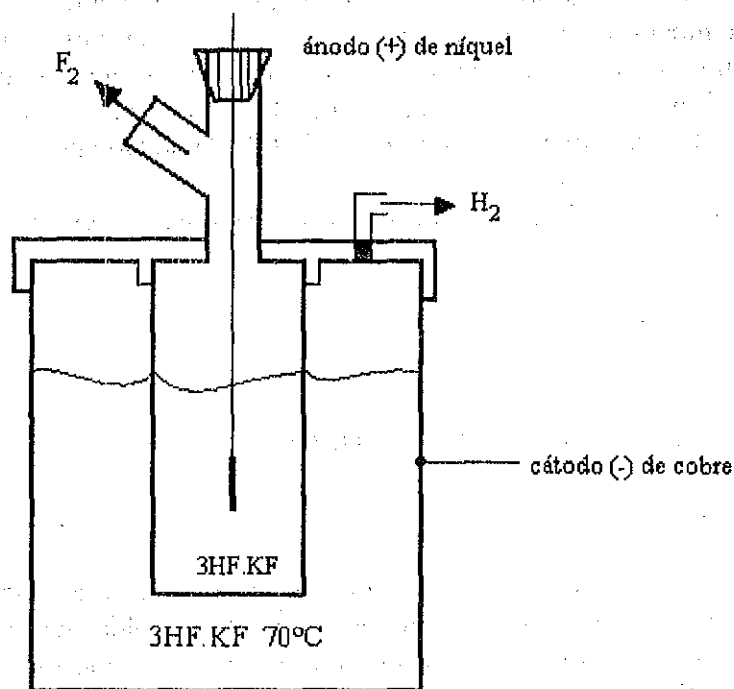


Fig. 3.1 Principio esquemático para la obtención de Flúor

Los tapones pueden hacerse con  $CaF_2$  y el adhesivo con  $PbO +$  glicerina

No existen métodos químicos para la obtención de flúor y éste se sintetiza exclusivamente por electrólisis

**3.2.2 El cloro:** En el laboratorio se emplean algunas reacciones que resultan de gran versatilidad para su obtención. Una de ellas consiste en hacer reaccionar pirolusita  $\text{MnO}_2$  con ácido clorhídrico, tal como los reportó Scheele:

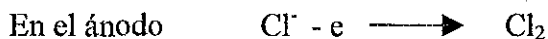


Otras reacciones muy difundidas para este caso son:

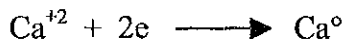


En la industria se ha obtenido cloro por electrólisis del cloruro de sodio fundido o a partir de soluciones acuosas. El cloruro de sodio presenta el inconveniente de que para fundirlo debe elevarse la temperatura a valores mayores de  $805^\circ\text{C}$  (valor correspondiente a su punto de fusión). Por tal motivo y para hacer costeable el proceso se mezcla con 60% en peso de cloruro de calcio, lográndose fundir el material a  $580^\circ\text{C}$ . El proceso electrolítico se puede efectuar en una celda, esquematizada en la Fig. 3.2 (Celda de Downs):

Con la aplicación de un voltaje adecuado, se llevan a cabo las reacciones:



Complementariamente se realiza también la reacción:



El sodio líquido producido con impurezas de Ca en un 3%, al ser menos denso que la mezcla líquida fundida  $\text{NaCl-CaCl}_2$ , asciende y sale de la celda para su recolección. Al solidificar el calcio se separa, quedando el sodio en la capa superior con un 99.99% de pureza. Con el objetivo de evitar el contacto del sodio con el cloro, el cátodo se protege con una red metálica y el halógeno se recoge con una campana. La celda puede construirse de material cerámico resistente a las altas temperaturas, el ánodo puede ser de grafito y el cátodo de hierro. El inconveniente de este método son los altos costos para fundir la carga

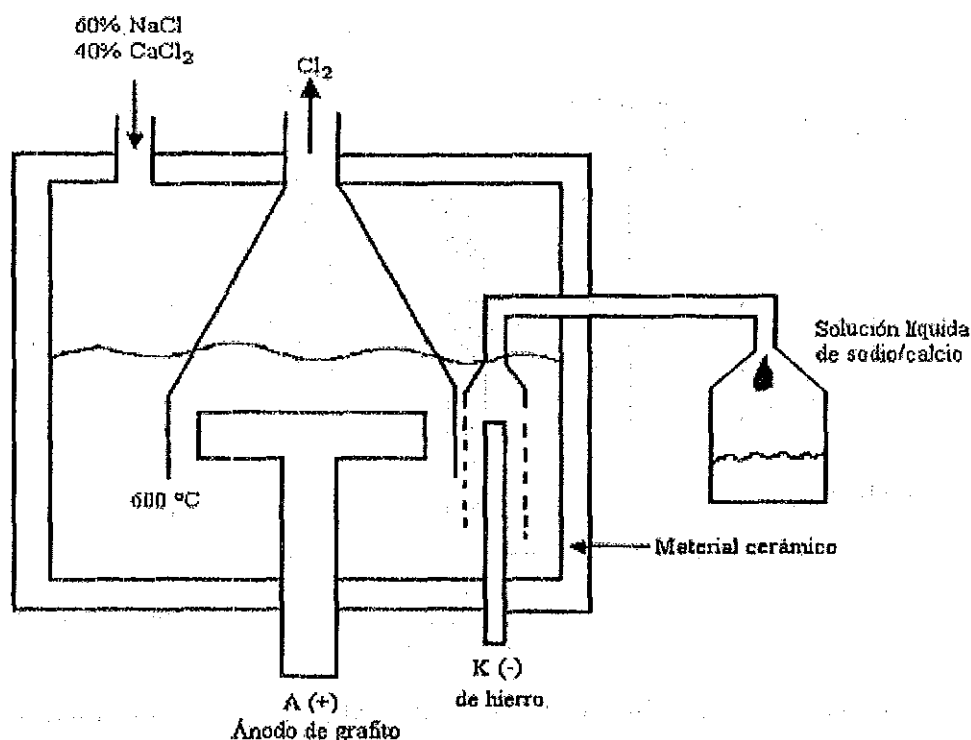


Fig. 3.2. Principio esquemático que ilustra el método de fusión del cloruro para obtener cloro (Método de Downs)

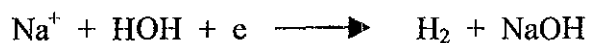
La electrólisis del cloruro de sodio en medio acuoso puede efectuarse por el proceso cloroso en sus dos variantes: empleando un diafragma y, en otros casos, un cátodo de mercurio como signos característicos. Es por ello que existen dos métodos más: el de diafragma y el de amalgama, respectivamente.

**El método de diafragma** consiste en emplear una calda electrolítica donde ambos electrodos están separados por una membrana, susceptible de evitar el contacto de los productos: cloro e hidrógeno. La Fig. 3.3 esquematiza este método.

En el ánodo se produce la reacción:



En el cátodo:



Como parte del cloruro de sodio disuelto no logra someterse al proceso electrolítico, este sale de la celda combinado con el hidróxido de sodio producido.

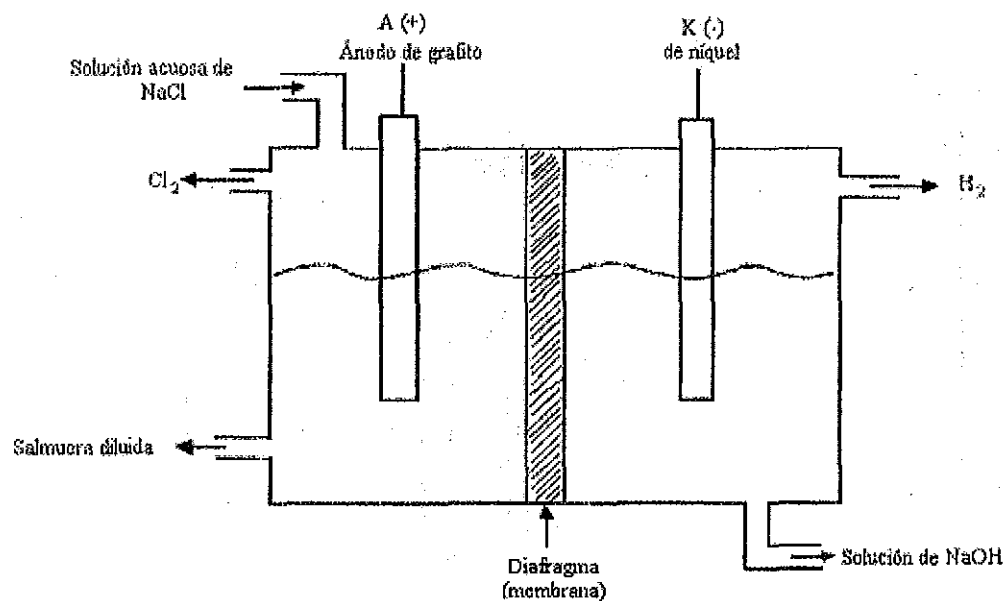


Fig. 3.3. Método actual que ilustra el método de diafragma para obtener cloro en la industria

La Fig.3.4 representa una celda electrolítica donde el cátodo es de mercurio. En este lugar a manera de charco, se produce el sodio amalgamado que posteriormente al reaccionar con agua genera hidrógeno e hidróxido de sodio.

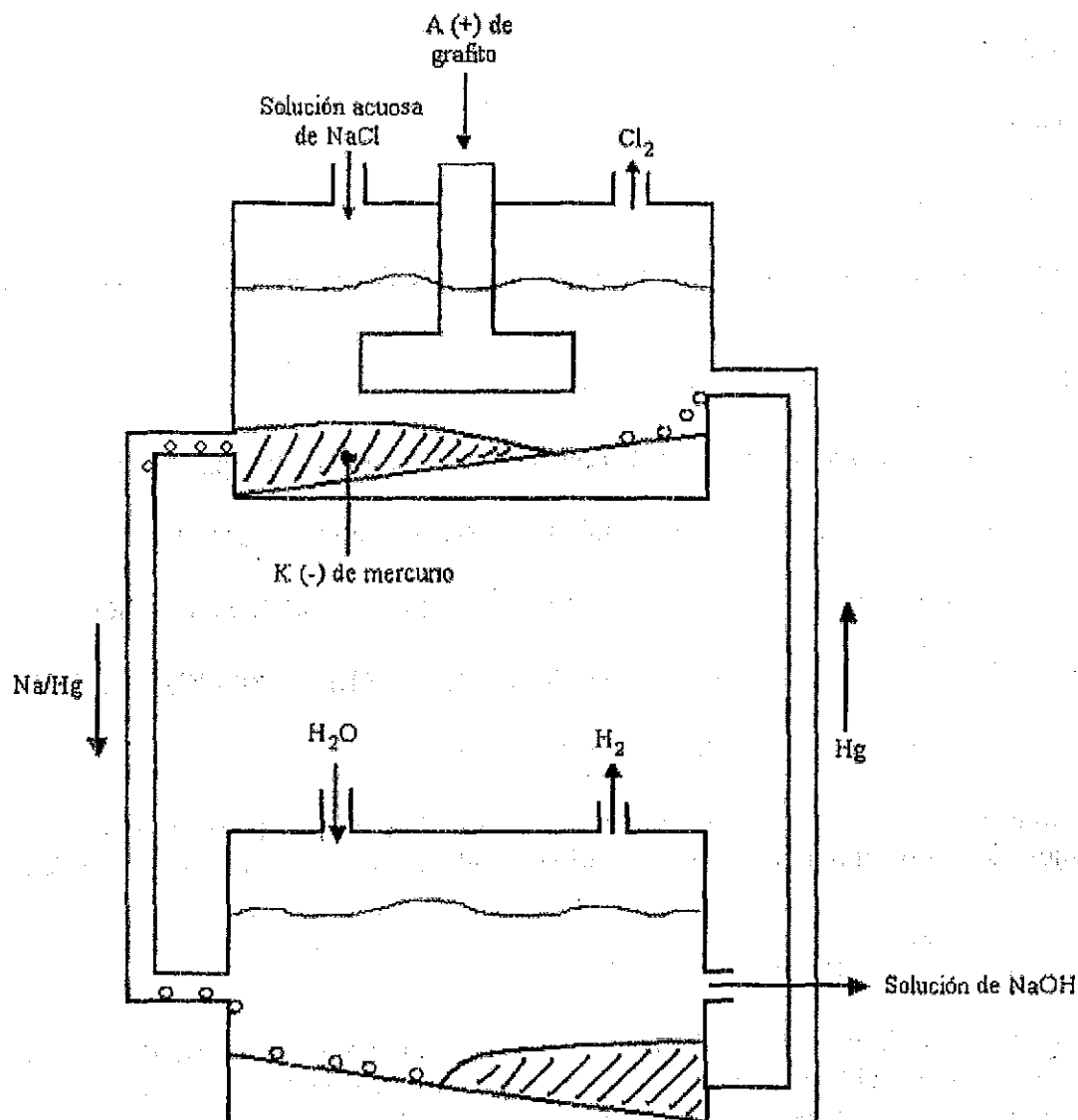
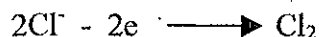


Fig. 3.4 Principio esquemático que ilustra el método de amalgama para obtener cloro

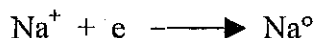
El mercurio libre se recicla incorporándose a la celda electrolítica. La ventaja que ofrece este método es que la solución de hidróxido de sodio producido no sale contaminada con cloruro de sodio, sin embargo, el método ha entrado en desuso debido al carácter contaminante del Hg en las aguas de desecho<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> A pesar del reciclado, siempre se descarga algo de Hg a las aguas residuales. Ciertas bacterias metabolizan Hg a Hg<sup>+</sup> y finalmente a CH<sub>3</sub>Hg y (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg que ingieren los peces y luego el hombre. La concentración de Hg en un pez puede ser de 50000 veces mayor que la de Hg en el agua. La ingestión de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg y CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> ataca al sistema nervioso central y provoca la enfermedad de Minamata (población de Japón, donde se producía cloro y sosa) teniendo como síntomas la encefalopatía, depresión y demencia.

Las reacciones producidas son, en el ánodo:



en el cátodo:



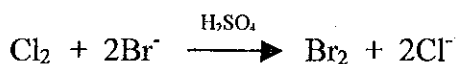
El sodio producido queda amalgamado y en el recipiente de la Fig.3.4 se efectúa la reacción química:



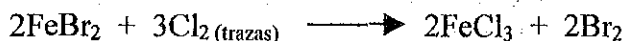
**3.2.3 El bromo:** En el laboratorio puede obtenerse fácilmente por las reacciones:



En la industria se obtiene observando el mismo principio propuesto por Ballard, es decir, burbujeando cloro sobre aguas madres marinas producto de la cristalización del cloruro de sodio:



El diagrama de flujo de la Fig. 3.5 ilustra este procedimiento. La salmuera de agua de mar es acidulada con ácido sulfúrico y burbujeada con cloro en la columna 1. El bromo producido permanece disuelto en la solución con trazas de cloro y es conducida a la torre 2 con anillos de cerámica donde se hace pasar aire en contracorriente. El bromo es arrastrado por el aire y sale con éste a una segunda torre también rellena de anillos de cerámica y alimentada con bromuro férrico y bromuro ferroso. En esta última se efectúa la reacción para eliminar las trazas de cloro:





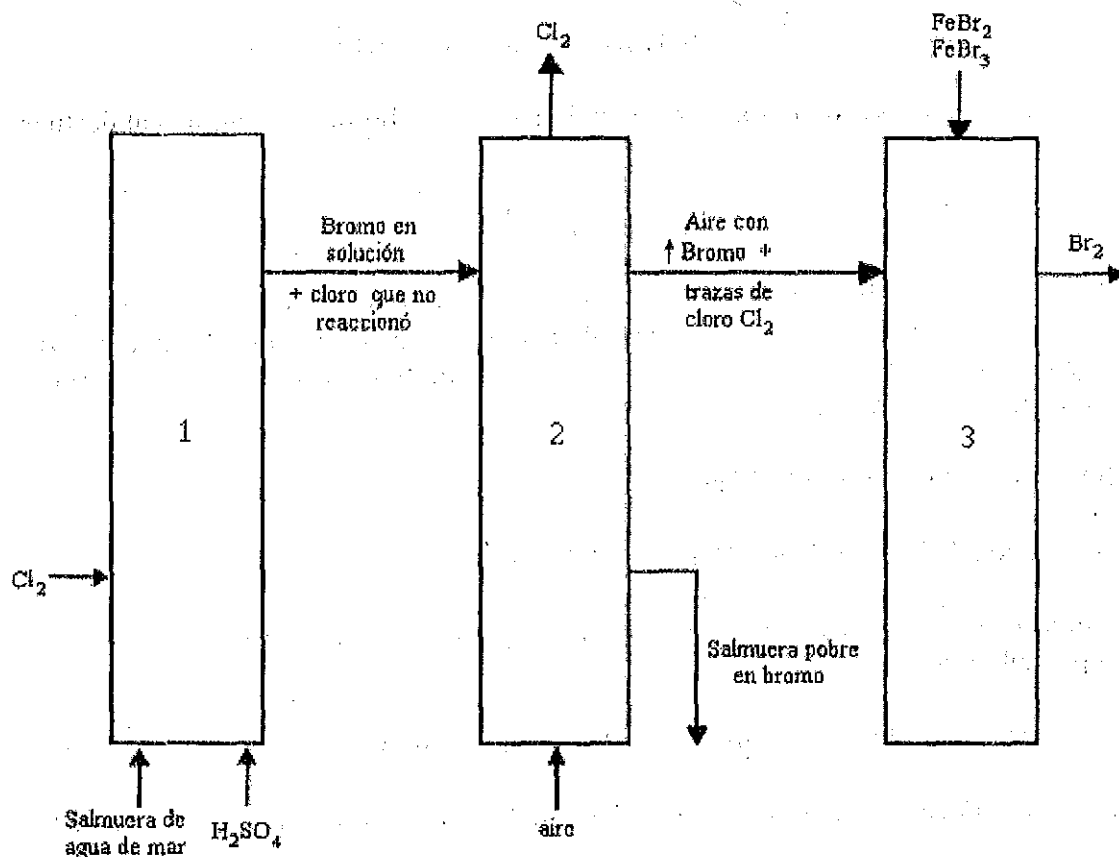
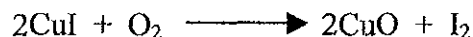


Fig.3.5 Principio esquemático que ilustra la obtención del bromo

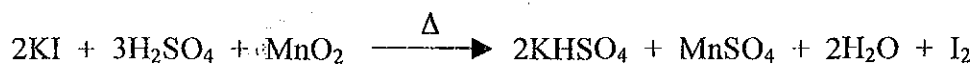
**3.2.4 El yodo:** En el laboratorio puede obtenerse de yoduros por la acción prácticamente de cualquier agente oxidante en medio ácido:



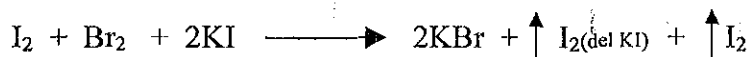
Muy puro puede obtenerse al calentar a  $240^\circ\text{C}$  yoduro cuproso en una corriente de aire seco:



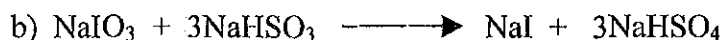
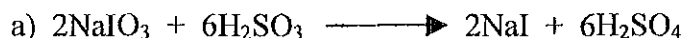
A nivel industrial puede extraerse de cenizas de algas marinas del género de las Laminarias (*L. digitata* y *L. stenophylla*) tratadas con agua. Los sulfatos, cloruros, y carbonatos de sodio y potasio contenidos en los lixiviados son precipitados por concentración y saturación de las soluciones. A continuación se agrega ácido sulfúrico y dióxido de manganeso al líquido residual, destilando posteriormente:



El yodo obtenido es purificado por sublimación. Las trazas de bromo se eliminan al destilar el  $\text{I}_2$  con KI:



El caliche o nitro de Chile consiste en depósitos de nitrato de sodio con impurezas de yodato de sodio. Las aguas madres de la cristalización del  $\text{NaNO}_3$  contienen alrededor de 0.2% de yodo como yodato el cual es reducido con bióxido de azufre burbujeano o agregando bisulfito de sodio (b):



Los yoduros formados reaccionan a su vez con los yodatos, liberándose el yodo que es separado por sublimación:



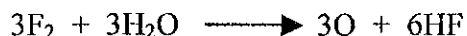
Sumando la reacción a) y esta última, y considerando los coeficientes adecuados, se tiene:



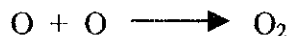
### 3.3 Propiedades Químicas

La reactividad de los halógenos disminuye al descender en cada grupo. El flúor es el más electronegativo de todos los elementos, es el más violento y sólo acepta electrones al reaccionar con casi todos los elementos de la tabla periódica para dar los fluoruros respectivos en sus máximos estados de oxidación.

Al reaccionar violentamente con el agua, el oxígeno de ésta se oxida:



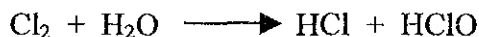
El oxígeno formado interacciona entre sí y con el agua, produciéndose peróxido de hidrógeno:



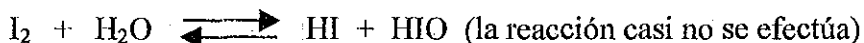
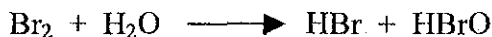
Por tal motivo, la reacción entre flúor y agua puede expresarse como sigue:



El cloro reacciona con casi todos los elementos de la tabla periódica, es menos reactivo que el  $F_2$  y la reacción con el agua se produce por desproporción:



Una situación similar y de manera cada vez más suave se produce entre el  $Br_2$  (o yodo) y el agua:



En este sistema de reacción existen esencialmente moléculas de  $I_2$  y  $H_2O$ . Es claro que al descender en este grupo, el poder oxidante de los halógenos disminuye.

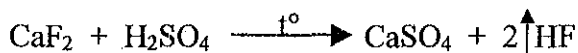
Los metales que forman fluoruro o cloruro generalmente dan lugar al estado superior de oxidación. Pero a medida que se desciende en el grupo el carácter oxidante de los halógenos disminuye. El hierro forma con el flúor y el cloro el cloruro férrico y no el ferroso; el bromo conduce a la formación de  $FeBr_3$  y  $FeBr_2$ ; en cambio, el yodo sólo produce yoduro ferroso.

### 3.4 Haluros de Hidrógeno

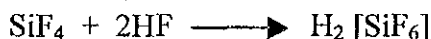
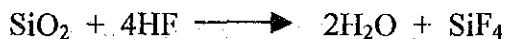
Estos podrían obtenerse por reacción directa de los elementos que los constituyen. Sin embargo, la reacción:



resulta explosiva y, consecuentemente, peligrosa. El fluoruro de hidrógeno resulta fácil obtenerlo tratando fluorita con ácido sulfúrico concentrado; este último al no ser volátil permite sintetizar un gas de pureza aceptable:

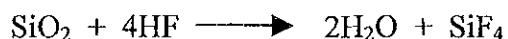


Por ser altamente corrosivo, el HF se conserva en recipientes de plástico, pues el vidrio reacciona fácilmente formando  $SiF_4$  que a su vez reacciona con HF formando un complejo soluble:



El punto de ebullición anormalmente alto ( $19.5^\circ C$ ) es mayor que el de cloruro de hidrógeno ( $-84^\circ C$ ) y se debe a que las unidades HF se asocian entre sí formando puentes o enlaces de hidrógeno, lo que motiva que se comporte como ácido débil ( $K_a = 7 \times 10^{-4}$ , a  $25^\circ C$ ). Esa formación de enlaces estables, junto con la alta electronegatividad del flúor, explica que el

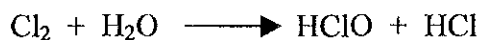
HF se disocia poco en agua y tiende más bien a asociarse por puentes de hidrógeno, según indica su relativamente alto punto de ebullición. Por lo mismo, el flúor del HF desplaza al oxígeno de la sílice en los vidrios para formar tetrafluoruro de silicio:



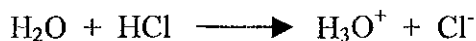
Por otra parte, el cloro al no ser un oxidante tan fuerte como el flúor, es desplazado de sus soluciones por otros oxidantes superiores tales como el permanganato de potasio:



Pero no todo el cloro liberado en forma química o por electrólisis puede captarse, a menos que la solución esté previamente saturada con cloro, ya que el irritante y mortífero gas usado en la 1ª Guerra Mundial, reacciona lentamente con el agua produciendo acidez y liberándose oxígeno atómico que confiere propiedades blanqueadoras a la solución:



A diferencia del HF, el HCl se disocia en medio acuoso por completo en sus iones, formando el ácido muriático( término que significa “salado”):



El ácido fluorhídrico (solución acuosa del HF) reacciona con la mayoría de los metales que se encuentran por encima del hidrógeno en la tabla de potenciales redox, produciéndose el fluoruro metálico.

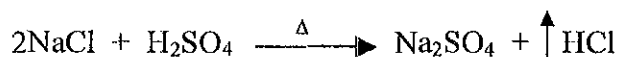
Para la síntesis directa del HCl es necesario considerar el carácter explosivo de la reacción en presencia de la luz solar o con radiación ultravioleta. En ausencia de esta condición, el hidrógeno arde sin peligro en atmósfera de cloro, método que se emplea industrialmente.



La síntesis directa del HBr se puede efectuar a 300°C en presencia de un catalizador de platino. El HI obtenido de manera similar se encuentra en equilibrio con sus elementos :



En el laboratorio, es fácil obtener el gas HCl al interactuar el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (no volátil) con NaCl por calentamiento:



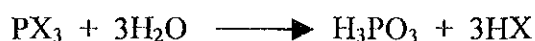
La alta solubilidad del cloruro de hidrógeno en agua (1000g de solución saturada contienen 410 g de HCl a 25°C) permite disponer de este reactivo como ácido clorhídrico.

El HBr y HI no pueden obtenerse por métodos similares, pues estos halógenuros se comportan como reductores en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Esta diferencia en los compuestos de azufre se debe a la acción reductora más profunda de los yoduros.

Los trihaluros de fósforo se hidrolizan fácilmente produciéndose el halógeno de hidrógeno. Este es un procedimiento accesible para su síntesis en el laboratorio:



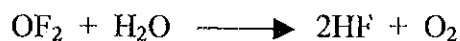
### 3.5 Compuestos oxigenados

Los halógenos no reaccionan fácilmente con el oxígeno. Los óxidos se obtienen indirectamente, y el mayor número de compuestos los presenta el cloro en estados de oxidación +1, +4, +6 y +7.

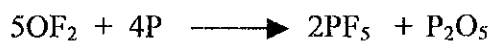
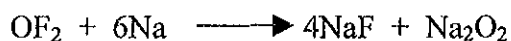
**3.5.1 El fluoruro de oxígeno.** El compuesto  $\text{OF}_2$  es propiamente fluoruro de oxígeno y no óxido de fluoruro. Es un gas venenoso color amarillo y se prepara en frío por la acción del flúor sobre hidróxido de sodio:

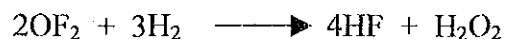
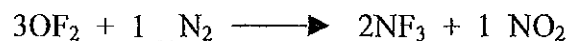


Este compuesto se hidroliza fácilmente:



El oxígeno del  $\text{OF}_2$  es un poderoso agente oxidante y reacciona vigorosamente con metales, azufre, fósforo, nitrógeno e hidrógeno:



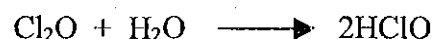


### 3.5.2 Óxidos de cloro y otros halógenos.

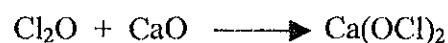
El monóxido de cloro  $\text{Cl}_2\text{O}$  es un gas pardo amarillento ( $t_{\text{fus}} -116^\circ\text{C}$ ) que se prepara pasando cloro sobre óxido mercúrico, mediante reacción de desproporción:



A temperatura ambiente se descompone en sus elementos y estalla frecuentemente en presencia de agentes reductores. Es el anhídrido del ácido hipocloroso:

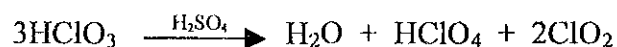


El óxido de dicloro  $\text{Cl}_2\text{O}$  es un poderoso agente clorante y un importante blanqueante comercial. Se utiliza industrialmente para producir  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$



El  $\text{Br}_2\text{O}$  se obtiene de manera análoga. No existe el óxido respectivo de yodo.

El dióxido de cloro  $\text{ClO}_2$  es un gas amarillo ( $t_{\text{fus}} = -59^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{eb}} = 10^\circ\text{C}$ ) cuya síntesis en el laboratorio se puede efectuar por reacción entre el ácido sulfúrico y el ácido clórico o con clorato de potasio



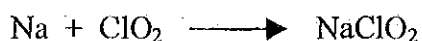
Esta reacción es recomendable solo cuando se utiliza a mínima escala, por su peligrosidad. Menos riesgo ofrece la reacción entre clorato de potasio y ácido oxálico, por calentamiento suave:



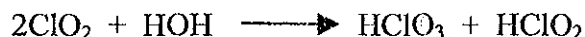
Este gas que frecuentemente se descompone con violencia explosiva en sus elementos integrantes; se emplea como agente blanqueador de la pulpa de madera y en la esterilización de diferentes materiales, incluida la harina y para tratamiento de agua y residuos así como herbicida, defoliante. A escala industrial se fabrica por la reacción:



Siendo un poderoso agente oxidante, el  $\text{ClO}_2$  reacciona con muchos metales produciéndose cloritos:



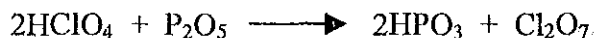
El  $\text{ClO}_2$  no constituye el anhídrido del ácido hipotético  $\text{H}_2\text{ClO}_3$ . Por analogía con la reacción de desproporción:



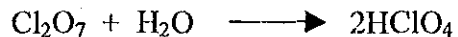
el bióxido de cloro produce cloratos y cloritos al interactuar con álcalis:



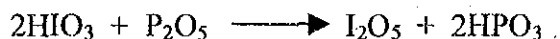
**El heptóxido de cloro  $\text{Cl}_2\text{O}_7$**  es un líquido ( $t_{\text{fus}} = 91.5$ ;  $t_{\text{eb}} = 80^\circ\text{C}$  descompone) que puede prepararse fácilmente en el laboratorio por deshidratación del ácido perclórico con pentóxido de fósforo y su posterior destilación:



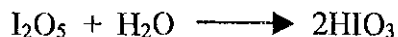
Este compuesto es el más estable de los óxidos de cloro y sólo se descompone violentamente por choque mecánico o brusco calentamiento. Al reaccionar con el agua se regenera el ácido; consecuentemente, el  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  es el anhídrido del ácido perclórico:



Para el yodo no existen óxidos análogos a los descritos anteriormente. Existen  $\text{I}_2\text{O}_4$ ,  $\text{I}_4\text{O}_9$ , e  $\text{I}_2\text{O}_5$  siendo este último el más conocido y se obtiene fácilmente por deshidratación del ácido yódico:



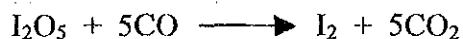
El pentóxido de yodo es muy estable y sólo se descompone a  $300^\circ\text{C}$  o por choque mecánico en sus elementos integrantes. Es el anhídrido del ácido yódico:



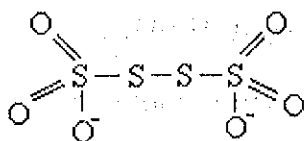
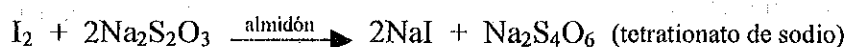
Siendo un fuerte agente oxidante interviene en diversas reacciones:



La reacción del  $\text{I}_2\text{O}_5$  con el monóxido de carbono se emplea en química analítica para la detección de este último:



El yodo desprendido es titulado con tiosulfato de sodio empleando almidón como indicador:



Ión tetracionato

### 3.6 Oxiácidos y sus sales

Es de esperarse que el flúor, al adoptar exclusivamente la tendencia a aceptar un electrón, actúe en estado menos uno. Consecuentemente no existen oxiácidos para este elemento.

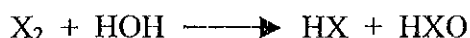
En la tabla siguiente se indican los oxiácidos conocidos de los halógenos:

Nombre genérico de los ácidos	F	Cl	Br	I	Nombre genérico de las sales
Hipohalogenoso	-	HClO	HBrO	HIO	Hipohalogenitos
Halogenoso	-	HClO <sub>2</sub>	-	-	Halogenitos
Halogénico	-	HClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>	Halogenatos
Perhalogénico	-	HClO <sub>4</sub>	-	HIO <sub>4</sub>	Perhalogenatos

El contenido creciente de oxígeno en estos compuestos da lugar a un aumento de su estabilidad térmica y de su fuerza como ácido. Prevalece también una disminución del poder oxidante en este mismo sentido. La fuerza básica o grado de hidrólisis del anión de la sal disminuye en el mismo orden.

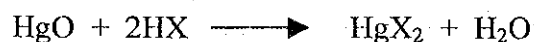
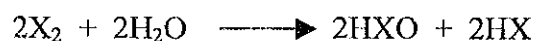
#### 3.6.1. Ácidos hipohalosos e hipolatos (Ácido hipocloroso e hipocloritos)

Los halógenos al disolverse en agua conducen a la formación de ácidos hipohalosos, por dismutación:

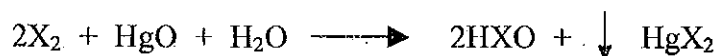


Estos ácidos son térmicamente inestables y sólo existen en solución. En su preparación se emplea óxido mercúrico, el cual permite la eliminación de los iones haluros mediante su precipitación:





Sumando ambas reacciones:



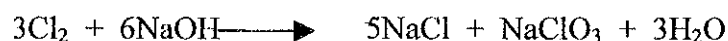
Todos ellos se comportan como ácidos débiles siendo el menos ácido el HIO, variando sus Ka's en el orden:



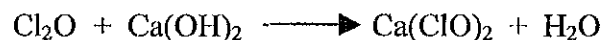
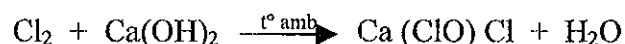
De las sales de los ácidos hipohalosos la más importante es el hipoclorito de sodio que se produce al reaccionar el cloro con hidróxido de sodio a temperatura ambiente:



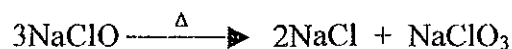
Si la reacción se efectúa bajo calentamiento, entonces:



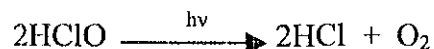
La mezcla de cloruro de sodio e hipoclorito de sodio se expende en el mercado como una solución acuosa destinada al blanqueo de telas y desinfección. Existe también la cal clorada que se expende como polvo blanqueador:



El ácido hipocloroso y sus sales son poco estables y desproporcionan fácilmente por calentamiento:



El ácido hipocloroso y sus sales pueden experimentar descomposición en presencia de luz:



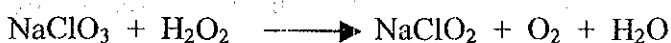
Esto explica que el poder oxidante del oxígeno coadyuve adicionalmente al blanqueo y desinfección.

### 3.6.2 Ácidos halogenosos y halogenitos (Ácido cloroso y cloritos)

El ácido cloroso, conocido sólo en solución, se prepara a partir de cloritos. El bióxido de cloro  $\text{ClO}_2$  al reaccionar con una base dismuta, formándose cloratos y cloritos:



Para evitar la formación de cloratos se agrega peróxido de hidrógeno donde el oxígeno (-1) funge como reductor:



Sumando ambas reacciones se obtiene el producto deseado:



Mediante una reacción similar se sintetiza el clorito de bario  $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$  a partir de cual se obtiene el ácido respectivo:

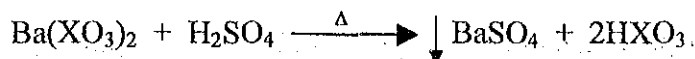


El precipitado de sulfato de bario se elimina por filtración.

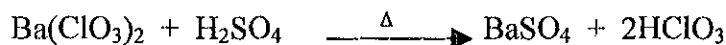
Los análogos de bromo y de yodo se desconocen.

### 3.6.3 Ácidos halogénicos y halatos. (Ácido clórico y cloratos)

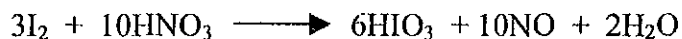
Las soluciones acuosas de los ácidos halogénicos pueden obtenerse fácilmente mediante la acción del ácido sulfúrico sobre halogenato de bario:



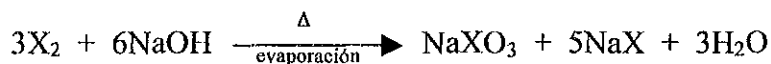
Tal es el caso del clorato de bario:

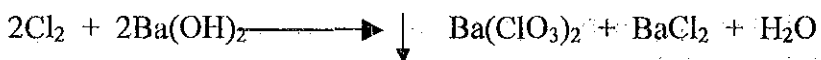


Excepto el ácido yódico  $\text{HIO}_3$ , sólido térmicamente estable, los demás no pueden aislarse y se descomponen al concentrar las soluciones. Éste ácido es factible sintetizarlo también por la reacción entre yodo y ácido nítrico concentrado:

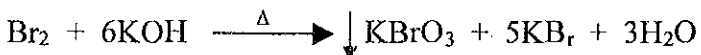


La preparación de las sales se efectúa por reacción entre el halógeno y una solución alcalina caliente:

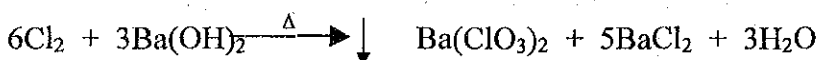




Al evaporar los productos de cloro respectivos, precipitan primero los cristales de cloruro de bario, que al ser separados por filtración permiten aislar el clorato de bario en una subsecuente evaporación. Al emplear hidróxido de potasio, primero precipitan los halogenatos al evaporar:

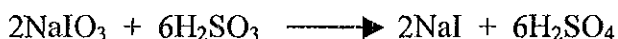


El hidróxido de bario permite separar primero el halogenato de bario que posteriormente permite sintetizar el ácido halogénico respectivo como ya se indicó arriba.

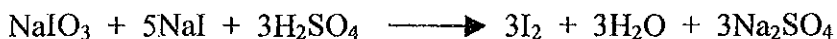


El clorato de potasio es un agente oxidante que se descompone explosivamente por calentamiento intenso o por choque mecánico. Se emplea como parte integrante de los fósforos o cerillas. El clorato de sodio tiene aplicación como herbicida. Ambas sustancias juegan un importante papel en la fabricación de materiales pirotécnicos, señales y explosivos.

En medio ácido son oxidantes. Esta propiedad recuerda la separación del yodo del caliche:



Los iones yoduro formados reaccionan cuantitativamente a su vez con los yodatos:



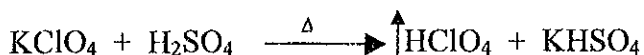
Reacciones similares se presentan con el bromato de sodio

El clorato de potasio es una fuente de obtención de oxígeno en el laboratorio, por calentamiento suave en presencia de  $\text{MnO}_2$  como catalizador:



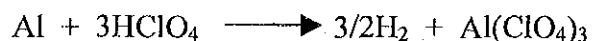
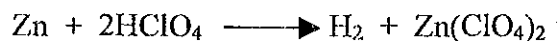
#### 3.6.4 Ácidos perhalogénicos y percloratos. (Ácido perclórico y percloratos)

El cloro y el yodo forman ácidos perclórico  $\text{HClO}_4$  y peryódicos  $\text{HIO}_4$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$  y  $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ . El perclórico se obtiene mediante la reacción por calentamiento suave:

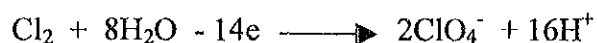


El producto en cuestión es un líquido que hierve a 90°C y puede separarse por destilación. En contacto con materia orgánica puede ser peligrosamente explosivo.

Este ácido se disuelve vigorosamente en agua y se comporta como un ácido más fuerte que el HCl o el HNO<sub>3</sub>. En medio acuoso el cloro (VII) es muy estable y no ofrece propiedades oxidantes, no reacciona con SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl que sí son oxidados por los ácidos HClO, HClO<sub>2</sub> y HClO<sub>3</sub> y la reacción con Zn y Al conduce al desprendimiento de hidrógeno (siendo la especie oxidante el ión H<sup>+</sup>):



El ácido perclórico puede obtenerse industrialmente por oxidación electrolítica del Cl<sub>2</sub> en medio acuoso utilizando ánodos de platino:



En el laboratorio puede obtenerse por calentamiento suave de los cloratos:



La capacidad oxidante de los percloratos sólidos se emplea en la fabricación de explosivos y detonantes.

### 3.7 Ejercicios

1. ¿Cuáles son las propiedades químicas fundamentales del cloro?
2. ¿Por qué los halógenos no se encuentran en la naturaleza en su estado libre?
3. ¿Cuáles son las fuentes naturales más importantes de los halógenos?
4. Discuta, con ejemplos, el enunciado siguiente: "El flúor generalmente obliga a los no metales a exhibir su estado máximo de oxidación".
5. ¿Cuáles son los métodos industriales más importantes para obtener cloro?. Describa detalladamente cada uno de ellos
6. Señale tres reacciones mediante las cuales sea factible obtener cloro en el laboratorio
7. ¿Qué gas, en condiciones normales, ocupa mayor volumen: 1kg de  $\text{Cl}_2$  o 1kg de  $\text{F}_2$ ? Demuéstrelo con cálculos.
8. ¿Qué gas, en condiciones normales, ocupa mayor volumen: 70.91g de  $\text{Cl}_2$  o 38g de  $\text{F}_2$ ? Demuéstrelo con cálculos.
9. Balancee las ecuaciones siguientes y señale con cuál reacción se obtiene la mayor cantidad de cloro empleando en ambos casos la misma cantidad de HCl:



10. ¿Qué se produce al burbujear cloro en una solución acuosa de KI y en una de KBr?
11. Escriba la reacción balanceada entre  $\text{I}_2$  y  $\text{H}_2\text{SO}_3$
12. ¿Cómo reacciona el cloro con hidróxido de sodio a temperatura ambiente y bajo calentamiento?
13. Señale la importancia que tienen los halógenos en los organismos y en la industria
14. Ordene, a los halógenos en el orden creciente de sus a) radios atómicos, b) radios iónicos, c) electronegatividades, d) puntos de fusión, e) puntos de ebullición, f) potenciales de ionización.

15. El flúor se obtiene por electrólisis del fluoruro de hidrógeno. Describa el proceso, sugiriendo una celda electrolítica apropiada y las reacciones electroquímicas catódica y anódica, respectivas.
16. ¿Qué reacciones se efectúan cuando el HF ataca al vidrio?
17. Si escribimos  $\text{Cl}_2\text{O}$  y  $\text{Br}_2\text{O}$ , ¿por qué  $\text{OF}_2$  en lugar de  $\text{F}_2\text{O}$ ?
18. ¿Cuál es el anhídrido del ácido perclórico?
19. Escriba las ecuaciones de las reacciones para preparar los compuestos siguientes: ácidos hipohalosos, hipohalitos, ácido cloroso, halitos, un perclorato, ácido perclórico, bióxido de cloro, un clorato.
20. ¿Qué importancia ofrecen los cloratos y los percloratos?
21. Dibuje una celda apropiada que le permita ilustrar el método de la amalgama para obtener cloro. Escriba las reacciones químicas y condiciones en que se efectúan.
22. El cloro puede sintetizarse por electrólisis del cloruro de sodio fundido. Dibuje una celda y haga la descripción detallada del proceso.
23. El método de diafragma es muy conveniente para obtener cloro en la industria. Consulte un libro de química, de química en la industria, de procesos químicos industriales... y compare el esquema que se ofrece en este cuaderno. Escriba las reacciones electroquímicas y químicas efectuadas y otros aspectos que usted considere sobresalientes.

## Bibliografía

- Curso de Química Inorgánica  
Maurice Bernand  
Ed. CECSA
- Química  
Theodore L. Brown, H. Eugene Le May, Julia R. Burdge  
Ed. Pearson - Prentice Hall
- Química Inorgánica  
Ian S. Butler, John F. Harrod  
Ed. Addison-Wesley Iberoamericana
- Principios de Química Inorgánica  
G. S. Manku  
Ed. McGraw Hill
- Química Inorgánica  
Glen E. Rodgers  
Ed. McGraw Hill
- Química General  
Jean B. Umland, Jon M. Bellana
- Introducción a la Química Inorgánica  
Cristóbal Valenzuela Calahorro  
Ed. McGraw Hill
- Química General  
Kenneth W. Whitten, Kenneth D. Gailey  
Ed. Interamericana

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891

1891



El hidrógeno, los gases nobles y los **halógenos**  
Se terminó de imprimir en el mes de julio del año 2007 en los talleres de la Sección de Impresión y Reproducción de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco

La edición estuvo a cargo de la Sección de Producción y Distribución Editoriales  
Se imprimieron 100 ejemplares más sobrantes para reposición.

